

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006528

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

(21)Application number : 2000-186203

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : MORIKAWA YOSUKE
YOSHIMURA KIMIHIO
NAKADA KOICHI
TANAKA DAISUKE(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND PROCESS CARTRIDGE AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE HAVING THE ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor which has a surface layer, having superior durability against wear, which can maintain high image quality, which causes no increase in the residual potential in a low humidity environment, which hardly produces negative ghost and which can form high- quality images without image blurs or flow in a high humidity environment and to provide a process cartridge and an electrophotographic device having the electrophotographic photoreceptor.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor, having a photosensitive layer and a protective layer on a conductive support body, the protective layer contains at least either alkali metal elements or alkaline earth metal elements. The process cartridge and the electrophotographic device have this electrophotographic photoreceptor.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-6528

(P2002-6528A)

(43)公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 G 5/147	5 0 3	G 0 3 G 5/147	5 0 3 2 H 0 6 8
	5 0 2		5 0 2
	5 0 4		5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-186203(P2000-186203)

(22)出願日 平成12年6月21日(2000.6.21)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 森川 陽介

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 吉村 公博

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100065385

弁理士 山下 稔平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57)【要約】

【課題】 磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、高品位の画質を保つことができ、低湿環境下における残留電位の上昇がなく、ネガゴーストの発生も殆どなく、また、高湿下における画像ボケ、流れのない高品位の画像を得ることができる電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【解決手段】 導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層がアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の少なくとも一方を含有することを特徴とする電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層が、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の少なくとも一方の金属を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 前記保護層中のアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の合計の含有量が、保護層中に0.01質量%以上5質量%以下である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素が、イオン又は塩の状態で存在する請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 前記保護層に導電性粒子又は電荷輸送物質の少なくとも一方を含有する請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記導電性粒子が、金属又は金属酸化物である請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記保護層中の樹脂が、硬化性樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記保護層中の硬化性樹脂が硬化型のフェノール樹脂である請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 前記硬化型フェノール樹脂がレゾール型フェノール樹脂である請求項7に記載の電子写真感光体。

【請求項9】 前記保護層がフッ素原子含有化合物又はシロキサン化合物の少なくとも一方を含有する請求項1～8のいずれかに記載の電子写真感光体。

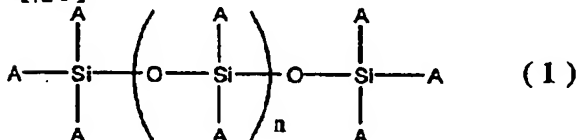
【請求項10】 前記保護層が、潤滑性粒子を含有する請求項1～9のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項11】 前記潤滑性粒子が、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子及びシリコン粒子の少なくとも一つである請求項10に記載の電子写真感光体。

【請求項12】 前記フッ素原子含有化合物が含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコンオイル及びフッ素系界面活性剤からなる群より選択される請求項9に記載の電子写真感光体。

【請求項13】 前記シロキサン化合物が下記一般式(1)で示されるシロキサン化合物である請求項9に記載の電子写真感光体。

【化1】



(式中、Aは水素原子又はメチル基であり、かつ、Aの全部における水素原子の割合は0.1～50%の範囲、nは0以上の正の整数である)

【請求項14】 前記レゾール型フェノール樹脂が、アミン系化合物を用いて作製される樹脂である請求項8に

記載の電子写真感光体。

【請求項15】 前記アミン系化合物が、アンモニアを除くアミン系化合物である請求項14に記載の電子写真感光体。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項17】 請求項1～15のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体並びに該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真感光体は、帯電、露光、現像、転写、クリーニング及び除電等の手段が繰り返し適用される。帯電及び露光により形成された静電潜像は、トナーといわれる微粒子状の現像剤によりトナー画像となる。

【0003】また、電子写真感光体は上述のような電気的及び機械的外力が直接加えられるために、それらに対する耐久性が求められている。具体的には、摺擦による表面の磨耗や傷の発生、また帯電時に発生するオゾンやNO_x等の活性物質の付着による表面層の劣化等に対する耐久性が要求される。

【0004】電子写真感光体に要求される上記のような要求を満たすために、各種の保護層を設ける試みがなされている。例えば、特開昭57-30846号公報には樹脂に導電性粉末として金属酸化物を添加することにより抵抗を制御することのできる保護層が開示されている。

【0005】電子写真感光体の保護層に導電性粒子を分散するのは、保護層自体の電気抵抗を制御し、電子写真プロセスの繰り返しに伴う電子写真感光体内での残留電位の増加を防止するのがその主な目的であり、他方、電子写真感光体用の保護層の適切な体積抵抗率は、10¹⁰～10¹⁵Ω・cmであることが知られている。一般的には、保護層の体積抵抗をコントロールする方法として、導電性粒子を添加、分散する方法が知られている。

【0006】保護層の体積抵抗は、この導電性粒子(P)とバインダー樹脂(B)との質量比、つまり、P/B比ではほぼ決定される。導電性粒子(P)の量が多いほど、体積抵抗は低くなり、電子写真感光体においては残留電位が低くなるが、体積抵抗が低くなりすぎると画像流れを引き起こし易くなる。逆に、導電性粒子が少なすぎると、体積抵抗は高くなり、電子写真感光体においては残留電位が高くなり易い。一方、保護層の膜強度を考えると、導電性粒子が少ないほど結着樹脂の量が多いほど、硬く強い膜になり、耐久による削れ量も少なくなる。

【0007】また、一般的に保護層に導電性粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために、粒子の粒径が入射光の波長よりも小さいこと、即ち、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。しかし、通常、導電性粒子は樹脂溶液中において凝集する傾向があり、均一に分散しにくく、一旦分散しても二次凝集や沈殿が起こり易いので粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以下といった微粒子の良好な分散膜を安定して生産することは非常に困難であった。更に、透明度、導電均一性を向上させる観点から特に粒径の小さい超微粒子(一次粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下)を分散することが好ましいが、このような超微粒子の分散性、分散安定性は更に悪くなる傾向にあった。

【0008】上記の欠点を補うために、例えば特開平1-306857号公報にはフッ素含有シランカップリング剤、チタネートカップリング剤あるいは $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{NC}$ O等の化合物を添加した保護層が、特開昭62-295066号公報には結着樹脂中に、撥水处理することにより分散性及び耐湿性の向上した金属微粉末又は金属酸化物微粉末を分散した保護層が、特開平2-50167号公報には結着剤樹脂中にチタネートカップリング剤、フッ素含有シランカップリング剤及びアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートで表面処理された金属酸化物微粉末を分散した保護層が開示されている。

【0009】しかし、これらの保護層においても、摺擦による磨耗や傷に対する耐久性が十分ではなく、未だ近年の高画質に應える保護層として満足できる電子写真特性を示すものが得られていないのが現状である。

【0010】一方、電荷輸送物質を含む硬化型保護層においても、残留電位を低くするためには、電荷輸送物質(D)とバインダー樹脂(B)との質量比、つまりD/B比をある程度大きくする必要がある。しかしながら、D/B比を大きくすると、膜硬度が弱くなったり、削れ量が多くなったりする問題があった。保護層に用いられる樹脂が硬化性樹脂である時には、最悪の場合には硬化性樹脂の硬化を阻害することもあった。電荷輸送物質を含む硬化型保護層においても、未だ残留電位と耐久性の両方を十分に満足できる特性を示すものが得られていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、磨耗に対して優れた耐久性を有する表面層を有し、高品位の画質を保つことができ、低温環境下における残留電位の上昇がなく、ネガゴーストの発生も殆どなく、また、高湿下における画像ボケ、流れのない高品位の画像を得ることができる電子写真感光体、その電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に従って、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、該保護層がアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の少なくとも一方を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0013】また、本発明に従って、上記電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジが提供される。

【0014】更に、本発明に従って、上記電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0016】本発明において、保護層に用いられるアルカリ金属元素として、カリウムやナトリウム等、アルカリ土類金属元素として、カルシウムやマグネシウム等が好ましいが、これらに制限されるものではない。更に、添加方法としては、これら金属の水酸化物、又は塩を直接調合液に添加する、又は水等に溶解し溶液の形として添加することができるが、これらに制限されるものではない。

【0017】導電性粒子を含有する保護層においては、保護層の抵抗は導電性粒子(P)とバインダー(B)の比率P/B比ではほぼ決定され、残留電位、及び画像ボケから保護層の体積抵抗は $10^{10} \sim 10^{15} (\Omega \cdot \text{cm})$ に制御することが求められていることは前述したとおりだが、膜強度の観点からは、P/B比は小さい方がより硬く、繰り返し使用の耐久による削れも少なくなるため、上記抵抗の範囲内においてP/B比をより小さく、バインダーをリッチにする方が好ましい。しかしながら、その分残留電位が上昇するというトレードオフの関係にあった。

【0018】本発明者らは、種々検討を行った結果、保護層にアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を添加することにより上記問題を解決できることを見いだした。つまり、アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素はイオン化し易く、保護層中においてイオン伝導を行いP/B比が小さくしても体積抵抗を低く抑えることが

でき、残留電位の上昇を抑えることができた。更に、アルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素を添加しても膜強度にほとんど影響を与えず、添加していないものと比べても繰り返し使用の耐久による削れ量もほとんどかわらなかった。耐久による削れ量がかからない理由は、未だ不明であるが、おそらく、保護層膜中でのアルカリ金属元素及びアルカリ土類金属元素は、空気中のほんの僅かな水分でもイオン化すると考えられるため、ほとんどがイオンの状態で存在し、膜強度に影響を与えるほどの大きさもなく、また、濃度も低いため膜硬度、削れ量に影響を与えなかったと考えている。

【0019】一方、電荷輸送材を含有する保護層の場合、もちろん、電荷輸送材の電荷輸送機能だけで十分な電荷移動が起こり、残留電位を十分に低下でき、かつ、膜強度が硬く削れにくくなることが理想であるが、バインダーが特に硬化型である時は電荷輸送材の添加量を十分に添加すると膜硬度が低下し削れ量が増加する。逆に、電荷輸送材を減量すると残留電位が上昇するという問題が起こる。しかしながら、本発明者らは、これにアルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を添加することにより、電荷輸送材の添加量をそれほど増量しなくとも十分な残留電位の低下が得られ、かつ、十分な膜強度が得られ、耐久性にも優れた保護層が得られることを見いだした。

【0020】また、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素の添加量は、多すぎるとイオン伝導性が大きくなり過ぎ抵抗の環境変動が大きくなり、高温環境下で画像ボケとなり、逆に、少なすぎると目的の効果も薄くなるので、膜全質量に対して、0.005質量%以上8質量%以下にするのが好ましい。より好ましくは、0.01質量%以上5質量%以下である。

【0021】保護層に用いられる導電性粒子としては、金属、金属酸化物及びカーボンブラック等が挙げられる。金属としては、アルミニウム、亜鉛、銅、クロム、ニッケル、銀及びステンレス等、又はこれらの金属をプラスチックの粒子の表面に蒸着したもの等が挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、スズをドーブした酸化インジウム、アンチモンやタンタルをドーブした酸化スズ及びアンチモンをドーブした酸化ジルコニウム等が挙げられる。これらは単独で用いることも、2種以上を組み合わせ用いることもできる。2種以上を組み合わせ用いる場合は、単に混合しても、固溶体や融着の形にしてもよい。

【0022】本発明において用いられる導電性粒子の平均粒径は、保護層の透明性の点で0.3 μm 以下が好ましく、特に0.1 μm 以下が好ましい。また、本発明においては、上述した導電性粒子の中でも透明性の点で金属酸化物を用いることが特に好ましい。

【0023】本発明において用いられる潤滑性粒子とし

ては、フッ素原子含有樹脂粒子、シリコン粒子及びシリコン粒子等が挙げられる。本発明においては、特に、フッ素原子含有樹脂粒子が好ましい。フッ素原子含有樹脂粒子としては、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン樹脂、六フッ化エチレンプロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、二フッ化二塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体のなかから1種あるいは2種以上を適宜選択するのが好ましいが、特に、四フッ化エチレン樹脂及びフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。樹脂粒子の分子量や粒子の粒径は、適宜選択することができ、特に制限されるものではない。

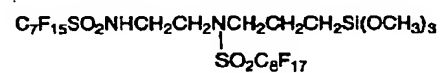
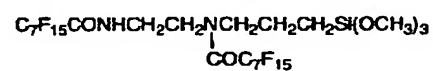
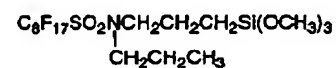
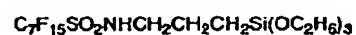
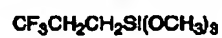
【0024】このフッ素原子含有樹脂を樹脂溶液中で相互の粒子を凝集させないように、フッ素原子含有化合物を分散時に添加したり、また、導電性粒子を含有する場合は、分散時にフッ素原子含有化合物を添加したり、導電性粒子の表面をフッ素原子含有化合物で表面処理するとよい。フッ素原子含有化合物を添加又は導電性粒子に表面処理を行うことにより、フッ素原子含有化合物のない場合に比べて、樹脂溶液中での導電性粒子とフッ素原子含有樹脂粒子の分散性及び分散安定性が格段に向上した。また、フッ素原子含有化合物を添加した液、又は表面処理を施した導電性粒子を分散した液に、フッ素原子含有樹脂粒子を分散することによって分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも非常に安定した分散性のよい塗工液が得られる。

【0025】本発明におけるフッ素原子含有化合物としては、含フッ素シランカップリング剤、フッ素変性シリコンオイル及びフッ素系界面活性剤等が挙げられる。表1～表3に好ましい化合物例を挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0026】

【表1】

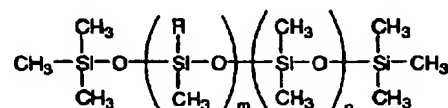
含フッ素シランカップリング剤の具体例



【0027】

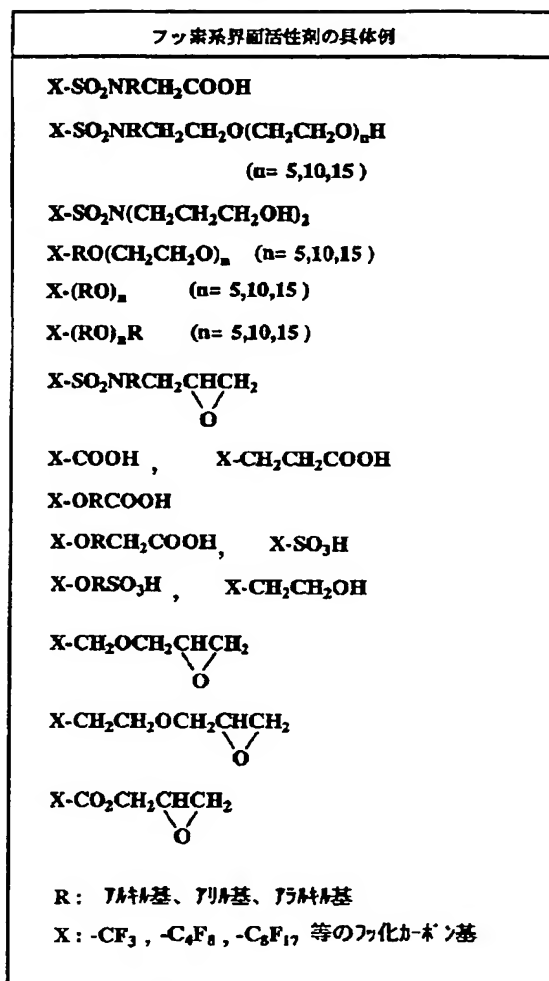
【表2】

フッ素変性シリコンオイルの具体例

R: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ m 及び n: 正の整数

【0028】

【表3】



30

【0029】導電性粒子の表面処理方法としては、導電性粒子と表面処理剤とを適当な溶剤中で混合、分散し、表面処理剤を導電性粒子表面に付着させる。分散の方法としては、ボールミルやサンドミル等の通常の分散手段を用いることができる。次に、この分散溶液から溶剤を除去し、導電性粒子表面に固着させればよい。また、必要に応じて、この後に更に熱処理を行ってもよい。また、処理液中には反応促進のための触媒を添加することもできる。更に、必要に応じて表面処理後の導電性粒子に更に粉碎処理を施すことができる。

【0030】導電性粒子に対するフッ素原子含有化合物の割合は、粒子の粒径にも影響を受けるが、表面処理済みの導電性粒子全質量に対し、1～65質量%が好ましく、特に1～50質量%が好ましい。

【0031】以上のように、フッ素原子含有化合物を添加した後に導電性粒子を分散する、又は、フッ素原子含有化合物によって表面処理された導電性粒子を用いることにより、フッ素原子含有樹脂粒子の分散が安定し、滑り性、離型性に優れた保護層を形成することができる。

【0032】本発明において用いる保護層用の結着剤樹

40

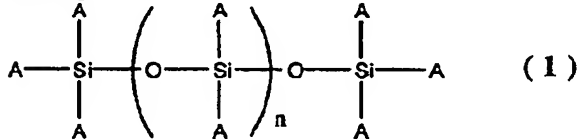
脂としては、表面硬度が硬く、耐磨耗性に優れる点から硬化型樹脂がより好ましい。硬化型樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂及びフェノール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては、熱硬化型フェノール樹脂が好ましく、より好ましくはレゾール型のフェノール樹脂である。

【0033】上記の樹脂は、熱又は光によって硬化するモノマー又はオリゴマーを含有する樹脂である。熱又は光によって硬化するモノマー又はオリゴマーとは、例えば分子の末端に熱又は光のエネルギーによって重合反応を起こす官能基を有するもので、このうち、分子の構造単位の繰返しが2～20程度の比較的大きな分子がオリゴマー、構成単位が1つのものがモノマーである。該重合反応を起こす官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基及びアセトフェノン基等の炭素-炭素二重結合を有する基、シラノール基、更に環状エーテル基等の開環重合を起こすもの、及びフェノール+ホルムアルデヒドのように2種類以上の分子が反応して重合を起こすもの等が挙げられる。

【0034】更に、本発明においては、より環境安定性のある保護層とするために、下記一般式(1)で示されるシロキサン化合物を導電性粒子分散時に添加したり、又は、予め表面処理を施した導電性粒子を混合することにより、更に環境安定性により優れた保護層を得ることができた。

【0035】

【化2】



【0036】式中、Aは水素原子又はメチル基であり、かつ、Aの全部における水素原子の割合は0.1～50%の範囲、nは0以上の整数である。

【0037】このシロキサン化合物を添加後分散した塗工液、又は、これを表面処理した導電性微粒子を溶剤に溶かした結着剤樹脂中に分散することによって、分散粒子の二次粒子の形成もなく、経時的にも安定した分散性の良い塗工液が得られ、更にこの塗工液より形成した保護層は透明性が高く、耐環境性に特に優れた膜が得られた。更に、保護層に用いる樹脂が硬化型フェノール樹脂のような一般に言う「硬いが脆い樹脂」の場合、フェノール樹脂の種類にもよるが、保護層を厚膜にするほどスジ状のムラになったりセルを形成したりする場合もみられるが、前述のシロキサン化合物を添加、又はこれを表面処理した導電性微粒子を用いることにより、スジ状のムラやセルの形成を抑制することができ、レベリング剤のような予期せぬ効果もあった。

【0038】一般式(1)で示されるシロキサン化合物の分子量は、特に制限されるものではないが、表面処理をする場合は、その容易さからは粘度が高すぎない方がよく、重量平均分子量で数百～数万程度が適当である。

【0039】表面処理の方法としては、湿式・乾式の二通りがある。湿式処理では、導電性粒子と一般式(1)で示されるシロキサン化合物とを溶剤中で分散し、該シロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。分散の手段としては、ボールミルやサンドミル等の一般の分散手段を使用することができる。次に、この分散溶液を導電性微粒子表面に固着させる。この熱処理においては、シロキサン中のSi-H結合が熱処理過程において空気中の酸素によって水素原子の酸化が起こり、新たなシロキサン結合ができる。その結果、シロキサンが三次元構造にまで発達し、導電性微粒子表面がこの網状構造で包まれる。このように表面処理は、該シロキサン化合物を導電性微粒子表面に固着させることによって完了するが、必要に応じて処理後の微粒子に粉碎処理を施しても良い。

【0040】乾式処理においては、溶剤を用いずに該シロキサン化合物と導電性微粒子とを混合し混練を行うこ

とによってシロキサン化合物を微粒子表面に付着させる。その後は湿式処理と同様に熱処理、粉碎処理を施して表面処理を完了する。

【0041】本発明における導電性微粒子に対するシロキサン化合物の割合は、微粒子の粒径やシロキサン中のメチル基と水素原子の比率等に依存するが、1～50質量%が好ましく、特に3～40質量%が好ましい。更に、導電性粒子を含有する保護層溶液に電荷輸送材を添加してもよく、もちろん、導電性粒子を含まず、電荷輸送材を含む保護層にしてもよい。

【0042】電荷輸送材を含有する保護層の場合は、用いる電荷輸送材としては、ヒドラゾン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物又はポリアリールアルカン系化合物等を用いることができるが、これら限定されるものではない。保護層用溶液の溶媒は、接触する電荷輸送層に悪影響を与えない溶剤が好ましい。従って、溶媒としては、メタノール、エタノール及び2-プロパノール等のアルコール類、アセトンやMEK等のケトン類、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル類、THFやジオキサン等のエーテル類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、又はクロロベンゼンやジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素類等が使用可能である。これらの中でも、生産性の良い浸漬塗布法においても最も良好な溶媒は、メタノール、エタノール及び2-プロパノール等のアルコール類である。

【0043】本発明における保護層が熱硬化型である場合は、保護層を感光層上に塗布した後に、通常、熱風乾燥炉等で硬化させる。この時の、硬化温度は、100℃～300℃が好ましく、特に120℃～200℃が好ましい。また、保護層の膜厚は、0.5μm～10μmが好ましく、特に1μm～7μmが好ましい。

【0044】本発明においては、前記保護層中に、酸化防止剤等の添加物を加えてもよい。

【0045】次に、感光層について説明する。

【0046】本発明の電子写真感光体は積層構造を有する。図1(a)の電子写真感光体は、導電性支持体4の上に電荷発生層3、電荷輸送層2が順に設けており、更に最表面に保護層1を設けている。また、図1の(b)、(c)の様に導電性支持体と電荷発生層の間に、結着層5、更には干渉縞防止等を目的とする下引き層6を設けてもよい。

【0047】導電性支持体4としては、支持体自身が導電性を持つもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金又はステンレス等を用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着によって被膜形成された層を有する前記導電性支持体やプラスチック、導電性微粒子(例えばカーボンブラック、酸化スズ、酸化チタン及び銀粒子等)を適当なバインダーと共にプラスチックや紙に含

浸した支持体、導電性バインダーを有するプラスチック等を用いることができる。

【0048】また、導電性支持体と感光層の間には、バリアー機能と接着機能を持つ結着層（接着層）を設けることができる。

【0049】結着層は、感光層の接着性改良、塗工性改良、支持体の保護、支持体の欠陥の被覆、支持体からの電荷注入性改良、及び感光層の電氣的破壊に対する保護等のために形成される。結着層にはカゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド、変性ポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン又は酸化アルミニウム等によって形成できる。結着層の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0050】本発明に用いられる電荷発生材料としては、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、インジゴ顔料、多環キノロン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩顔料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、スクアリリウム染料、シアニン染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、硫化カドミウム及び酸化亜鉛等が挙げられる。

【0051】電荷発生層用塗料に用いる溶剤は、使用する樹脂や電荷発生材料の溶解性や分散安定性から選択されるが、有機溶剤としてはアルコール類、スルホキシド類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族ハロゲン化炭化水素類又は芳香族化合物等を用いることができる。

【0052】電荷発生層3は、前記の電荷発生物質を質量比で0.3～4倍量の結着剤樹脂、及び溶剤と共に、ホモジナイザー、超音波、ボールミル、サンドミル、アトライター又はローミル等の方法でよく分散し、塗布、乾燥されて形成される。その厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $0.01\sim 1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0053】電荷輸送物質としては、ヒドラゾン系化合物、ピラゾリン系化合物、スチリル系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリールメタン系化合物又はポリアリールアルカン系化合物等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0054】電荷輸送層2は、一般的には前記の電荷輸送物質と結着剤樹脂を溶剤に溶解し、塗布して形成する。電荷輸送物質と結着剤樹脂との混合割合は（質量比）2：1～1：2程度である。溶剤としてはアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、又はクロロベンゼン、クロロホルム及び四塩化炭素等の塩素系炭化水素類等が用いられる。この溶液を塗布する際には、例えば、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法及びスピンナーコーティング法等のコーティング法を用いることができ、乾燥は $10^\circ\text{C}\sim$

200°C が好ましく、より好ましくは $20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲の温度で、5分～5時間が好ましく、より好ましくは10分～2時間の時間で送風乾燥又は静止乾燥下で行うことができる。

【0055】電荷輸送層2を形成するのに用いられる結着剤樹脂としては、アクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンオキシド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキド樹脂、及び不飽和樹脂等から選ばれる樹脂が好ましい。特に好ましい樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート樹脂及びジアリルフタレート樹脂が挙げられる。電荷輸送層の膜厚は、 $5\sim 40\mu\text{m}$ が好ましく、特に $10\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。

【0056】また、電荷発生層あるいは電荷輸送層には、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び潤滑剤等の種々の添加剤を含有させることができる。

【0057】更に、前記感光層上に、前記保護層を塗布、硬化させて成膜する。

【0058】また、逆に電荷輸送層の上に電荷発生層を塗布した後に前記保護層を塗布、硬化してもよい。更に、電荷発生材、及び電荷輸送材を含む感光層上に前記保護層を塗布、硬化してもよい。

【0059】図2に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0060】図において、11はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸12を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体11は、回転過程において、一次帯電手段13によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段（不図示）から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光14を受ける。こうして電子写真感光体11の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0061】形成された静電潜像は、次いで現像手段15によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体11と転写手段16との間に電子写真感光体11の回転と同期して取り出されて給紙された転写材17に、電子写真感光体11の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段16により順次転写されていく。

【0062】トナー画像の転写を受けた転写材17は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段18へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0063】像転写後の電子写真感光体11の表面は、クリーニング手段19によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの

15

前露光光 20 により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段 13 が帯電ローラ等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0064】本発明においては、上述の電子写真感光体 11、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 等の構成要素のうち、複数のものを容器 21 に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段 13、現像手段 15 及びクリーニング手段 19 の少なくとも一つを電子写真感光体 11 と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段 22 を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジとすることができ

る。【0065】また、露光光 14 は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LED アレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0066】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRT プリンター、LED プリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は質量部を表す。

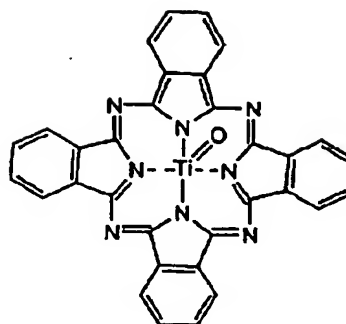
【0068】(実施例 1~6) $\phi 30\text{mm} \times 260.5\text{mm}$ のアルミニウムシリンダーを支持体として、この上にポリアミド樹脂(商品名: アミラン CM8000、東レ(株)製)の 5 質量% メタノール溶液を浸漬法で塗布し、膜厚が $0.5\mu\text{m}$ の下引き層を設けた。

【0069】次に、下記構造式(2)で、 $\text{CuK}\alpha$ の特性 X 線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.0° 、 14.2° 、 23.9° 及び 27.1° に強いピークを有する

【0070】

【化 3】

16



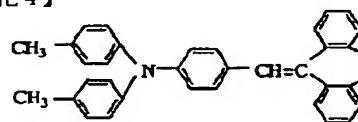
(2)

オキシチタニウムフタロシアニン顔料 4 部、ポリビニルブチラル樹脂 BX-1 (積水化学(株)製) 2 部及びシクロヘキサノン 80 部を、 $\phi 1\text{mm}$ ガラスビーズを用いたサンドミル装置で、4 時間ほど分散した。この溶液を、前記下引き層上に塗布し、 80°C で 10 分間熱風乾燥し、膜厚が $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0071】次いで、下記構造式(3)の化合物 10 部、

【0072】

【化 4】



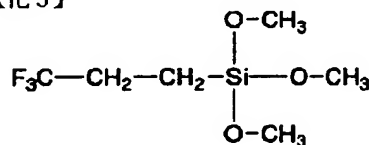
(3)

及びビスフェノール Z 型ポリカーボネート(商品名: Z-200、三菱ガス化学(株)製) 10 部を、モノクロロベンゼン 100 部に溶解した。この溶液を、前記電荷発生層上に塗布し、 105°C で 1 時間かけて熱風乾燥し、膜厚が $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。

【0073】次に、保護層として、下記構造式(4)で表面処理した(処理量 7%) アンチモンドープ酸化スズ超微粒子 20 部、

【0074】

【化 5】

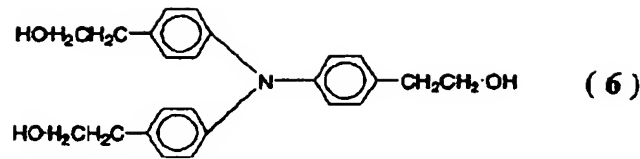


(4)

前記構造式(1)で示されるメチルヒドロジェンシリコンオイル(商品名: KF99、信越シリコン(株)製)で表面処理した(20%) アンチモンドープ酸化スズ微粒子 30 部、エタノール 150 部を、 1mm ϕ のガラスビーズを用いたサンドミルにて、66 時間かけて分散を行い、更にポリテトラフルオロエチレン微粒子(平均粒径 $0.18\mu\text{m}$) 20 部を加えて、更に 2 時間分散を行った。その後、下記構造式(5)の樹脂を 45 部、

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{---O---C(=O)---CH=CH}_2 \\
 | \\
 \text{HO---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---O---C(=O)---CH=CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{---O---C(=O)---CH=CH}_2
 \end{array}
 \quad (5)$$

【化7】



【0086】(比較例4)実施例19において、酢酸ナトリウム水溶液を添加しなかった以外は、実施例19と全く同様にして行った。結果を表4に示す。

【0087】
【表4】

表4

	ICP 発光分光 分析による アルカリ金属、 アルカリ土類金属 の定量(質量%)	23℃/5%RH での初期画像	23℃/5%RH 残留電位 (V)	23℃/80%RH 割れ量 (μm/10000枚)	23℃/80%RH 耐久10000枚 後の画像
実施例1	0.007	若干ネガゴースト	70	0.6	良好
2	0.010	良好	60	0.5	良好
3	0.122	良好	60	0.5	良好
4	1.021	良好	40	0.5	良好
5	6.010	良好	30	0.5	良好
6	7.021	良好	25	0.5	若干画像ボケ
7	0.005	若干ネガゴースト	75	0.5	良好
8	0.011	良好	65	0.5	良好
9	0.130	良好	55	0.5	良好
10	1.110	良好	45	0.5	良好
11	5.020	良好	35	0.5	良好
12	8.230	良好	30	0.5	若干画像ボケ
13	0.008	若干ネガゴースト	70	0.4	良好
14	0.010	良好	60	0.4	良好
15	0.130	良好	60	0.4	良好
16	1.030	良好	40	0.4	良好
17	4.980	良好	30	0.4	良好
18	8.400	良好	25	0.4	若干画像ボケ
19	0.008	若干ネガゴースト	70	0.5	良好
20	0.010	良好	60	0.5	良好
21	0.110	良好	50	0.5	良好
22	1.130	良好	40	0.5	良好
23	4.960	良好	35	0.5	良好
24	8.300	良好	30	0.5	若干画像ボケ
比較例1	0.000	ネガゴースト	100	0.4	良好
2	0.000	良好	60	1.0	画像ボケ
3	0.000	ネガゴースト	110	0.4	良好
4	0.000	ネガゴースト	115	0.5	良好

表4に示すように、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、前記保護層が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくとも一方を含有する電子写真感光体を用いることにより、磨耗に対して優れた耐久性を有し、低湿環境下での残留電位が低く、ネガゴーストの発生も殆どなく、更に、高湿下での画像流れもなく、高耐久で、高安定で、高品位な画像を得ることができた。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、導電性支持体上に感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、前記保護層が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくとも一方を含有する電子写真感光体を用いることにより、磨耗に対して優れた耐久性を有し、低湿環境下において残留電位が低く、ネガゴーストも殆どなく、更に、高湿下での画像流れもなく、高耐久で、高安定で、高品位な画像を得ることができた。

【0089】また、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ並びに電子写真装置において同様に顕著な効果を奏することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子写真感光体の層構成を示す図である。

【図2】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

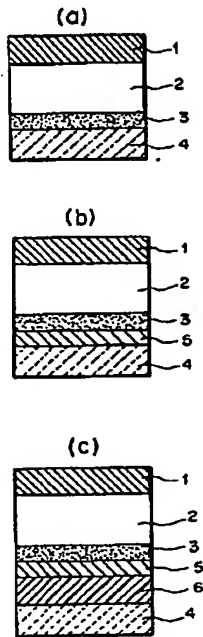
【符号の説明】

- 1 保護層
- 2 電荷輸送層
- 3 電荷発生層
- 4 導電性支持体
- 5 結着層
- 6 下引き層
- 11 電子写真感光体

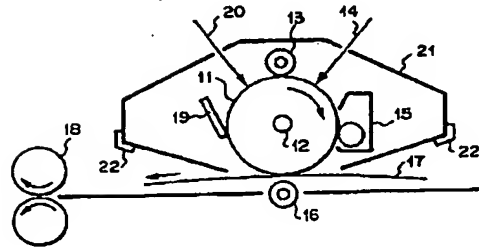
- 12 軸
- 13 帯電手段
- 14 露光光
- 15 現像手段
- 16 転写手段
- 17 転写材

- 18 定着手段
- 19 クリーニング手段
- 20 前露光光
- 21 プロセカートリッジ容器
- 22 案内手段

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 中田 浩一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 田中 大介
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA03 AA04 AA05 AA06 BA58
BA61 BB31 BB33 BB34 BB35
CA37 CA51 CA54 EA04 FA03
FA04

BEST AVAILABLE COPY